

LID FOR CCD

Patent number: JP5326904
Publication date: 1993-12-10
Inventor: SHINOHARA HIRONOBU; NISHIWAKI ISAO
Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
Classification:
- international: C08F32/00; C08G61/08; H01L23/02; H01L27/14;
C08F32/00; C08G61/00; H01L23/02; H01L27/14; (IPC1-
7): H01L27/14; H01L23/02
- european:
Application number: JP19920149831 19920518
Priority number(s): JP19920149831 19920518

Report a data error here

Abstract of JP5326904

PURPOSE: To provide a lid for a CCD, which maintains all the physical properties required as the lid such as heat resistance, transparency, low double refractions and low water absorption, which are the excellent characteristics of glass at the practical level, can improve machinability and workability caused by the high breaking tendency of the glass, and can achieve the compact size and the light weight of apparatuses using the CCD. **CONSTITUTION:** A lid for a CCD comprises an organic polymer material having the following properties: a thermal-deformation temperature of 70 deg.C or more; the light transmissivity in the range of wavelengths from 400nm to 900nm is 80% or more; the absolute value of an optical elastic coefficient of 10^{-10} cm²/dyne or less; and a saturated water absorbing ratio of 2weight% or less.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-326904

(43)公開日 平成5年(1993)12月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 27/14				
23/02	F	7210-4M	H 0 1 L 27/ 14	D

審査請求 未請求 請求項の数2(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-149831

(22)出願日 平成4年(1992)5月18日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 篠原 弘信

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72)発明者 西脇 功

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 白井 重隆

(54)【発明の名称】 CCD用リッド

(57)【要約】

【目的】 ガラスの優れた特徴である耐熱性、透明性、低複屈折性、低吸水性などのリッドとして必要とされる物性を実用的レベルで全て維持し、ガラスの割れやすさから生ずる加工性、作業性を改良し、しかもCCDを用いる機器の小型化、軽量化を可能とするCCD用リッドを提供する。

【構成】 熱変形温度が70℃以上、波長400nmから900nmにわたっての光線透過率が80%以上、光弾性係数の絶対値が 10^{-10} cm²/dyne以下、および飽和吸水率が2重量%以下の有機高分子材料からなるCCD用リッド。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱変形温度が70℃以上、波長400nmから900nmにわたっての光線透過率が80%以上、光弾性係数の絶対値が 10^{-10} cm²/dyne以下、および飽和吸水率が2重量%以下の有機高分子材料からなるCCD用リッド。

【請求項2】 少なくとも片面が球面もしくは非球面である請求項1記載のCCD用リッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、CCD〔charge-coupled device（電荷結合素子）〕用のリッド〔LID（カバー）〕に関する。

【0002】

【従来の技術】CCDセンサーは、ファクシミリ、AFカメラ、バーコードリーダーに用いるリニア型（一次元）CCDと、ビデオカメラ、産業用カメラに用いるエリア型（二次元）CCDとの二種類がある。一般的なCCDセンサーの構造は、セラミックスにCCDチップを埋め込み、ガラスリッドでカバーする中空構造となっている。このガラスリッドは、CCDチップをホコリ、湿気などから保護する役目をするために、セラミックスに接着されている。このリッドを通して情報を読み取る必要から、該リッドは、可視光を高い透過性で通す透明性と、CCDチップを湿気などから保護するために吸収性が低く、透水性が小さくしなければならない。また、像のゆがみが生じないために、リッドの複屈折が小さくなければならない。しかも、リッドは、セラミックスに、通常、エポキシ系接着剤を用いて高温下保持して接着されている。また、CCDを使用した機器、例えばAFカメラやビデオカメラは、車中に放置されるケースも多々あり、高温で変形してはならない。従って、リッド材料には、耐熱性も要求される。

【0003】以上のような特性から、リッド材料としては、ガラスが用いられ、薄膜のガラス製のリッドが実用化されている。このガラスリッドは、通常、厚み1mmあるいはそれ以下の薄く、両面とも平面で表面平滑性の優れたものが用いられている。しかしながら、このガラスリッドは、極めて薄いため、製造時に壊れることが多い。しかも、ガラスリッドは、薄いことに加えて平滑性を付与するために、表面を磨いて仕上げることもあり、この作業で割れて歩留まりが一層低下してしまう。さらに、この薄膜のガラスリッドをCCDに取りつける作業時にも、割れることが多々あり、ガラスリッドを使用することにより、組立て作業性にも問題がある。さらにまた、CCDを使用する機器は、軽量化、小型化に向いており、ガラスが高比重で重くなることに加え、さらに薄くできないなど、強度や加工性にも問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技

術の課題を背景になされたもので、ガラスの優れた特徴である耐熱性、透明性、低複屈折性、低吸水性などのリッドとして必要とされる物性を実用的レベルで全て維持し、ガラスの割れやすさから生ずる加工性、作業性を改良し、しかもCCDを用いる機器の小型化、軽量化を可能とするCCD用リッドを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱変形温度が70℃以上、波長400nmから900nmにわたっての光線透過率（以下「光線透過率」ということがある）が80%以上、光弾性係数の絶対値が 10^{-10} cm²/dyne以下、および飽和吸水率が2重量%以下の有機高分子材料からなるCCD用リッドを提供するものである。

【0006】本発明に用いられる有機高分子材料は、上記物性をすべて満足するものであれば、特に材料の種類に限定されるものではない。この有機高分子材料を例示すると、一般にアクリル樹脂と呼ばれるポリメチルメタクリレートや、これを耐水性、耐熱性の観点で改良した種々の変性アクリル樹脂、例えばポリメチルメタクリレートのメチル基をシクロヘキシル基やノルボルネン基などに交換したり、イミド化したアクリル樹脂などが挙げられる。また、スチレンとメチルメタクリレートの共重合体、ポリカーボネートやその変性物、ポリスチレン、ポリアリレート、ポリオレフィン類、極性基を構造内に有するノルボルネンポリマーなどの熱可塑性樹脂が挙げられる。もちろん、アクリル系、ウレタン系、透明エポキシ系などに代表される熱硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂でも本発明の物性を満足するものであれば差し支えないが、リッドの製造における加工性の観点から、前記熱可塑性樹脂が好ましい。

【0007】本発明のCCD用リッドは、以上のような有機高分子材料から構成されるが、前述したような物性をすべて満足する必要がある。すなわち、まず本発明のCCD用リッドに使用される有機高分子材料は、耐熱性を有するものでなければならない。耐熱性は、リッドを用いた機器の使用温度とリッドのセラミックスへの高温付着作業の観点から、高ければ高いほど好ましく、ASTM D648で規定する熱変形温度が70℃以上の材料の必要がある。車中での使用や、セラミックスへの付着処理を高速で行えるという観点からみると、熱変形温度は100℃以上、さらに好ましくは120℃以上である。

【0008】また、光線透過率は、80%以上であることが必要である。光線透過率が高ければ高いほど像が明るくなるので好ましく、85%以上、さらに好ましくはガラスと同レベルの89%以上である。また、このリッドに常法として使用されている公知の反射防止膜を付着させて光線透過率を上げることも可能である。

【0009】さらに、CCDに写し出される情報は、リ

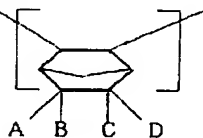
ッドを通して読み取られるため、リッドの歪みは、情報を正確に読み取るために障害となる。従って、できるだけ歪みの少ないリッドが必要となる。成形体の歪みは、材料そのものが持つ物性値である光弾性係数に関するものと、成形時の残留歪みとから生ずる。この残留歪みについては、成形方法や成形条件によって調整が可能であり、残留歪みが生じない方法や条件を、材料に応じて選ぶことが必要であり、公知の手法を用いて成形できる。しかしながら、材料そのものの固有の物性である光弾性係数は変えることができず、その絶対値としては、 $10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ 以下であることが必要である。この絶対値が小さければ小さいほど好ましく、 $10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$ がさらに好ましい。

【0010】さらに、飽和吸水率は、CCDチップの湿度からの保護、リッドの曇り、水滴の付着などの観点から、2重量%以下であることが必要である。この値も、小さければ小さいほど好ましく、1重量%以下、さらに0.5重量%以下が好ましい。また、吸水性を低下させるために、リッドの両面あるいは片面を、耐吸水性の高い材料で被覆し、耐吸水性を高めることも可能である。この被覆方法としては、スパッタリングや蒸着などの手法で、無機材料、例えばケイ素、アルミニウム、タンタル、ニオブなどの酸化物などをコーティングすることが挙げられる。また、吸水性の低い高分子材料、例えばポリオレフィン類などをコーティングして使用することも可能である。

【0011】上述のすべての物性を満足する有機高分子材料として特に好ましいものは、その繰り返し単位中にノルボルネン骨格を有する熱可塑性樹脂が挙げられる。例えば、この熱可塑性樹脂としては、一般式(I)～(IV)で表されるノルボルネン骨格を含むものである。

【0012】

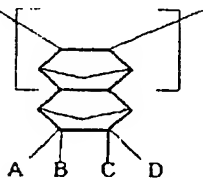
【化1】



..... (I)

【0013】

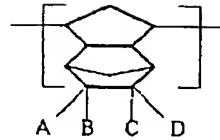
【化2】



..... (II)

【0014】

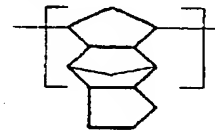
【化3】



..... (III)

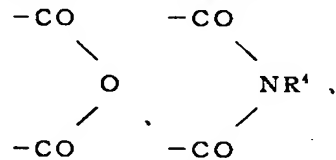
【0015】

【化4】



..... (IV)

【0016】(式中、A、B、CおよびDは、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された炭素数1～10の炭化水素基、 $-(\text{CH}_2)_n \text{COOR}^1$ 、 $-(\text{CH}_2)_n \text{OCOR}^1$ 、 $-(\text{CH}_2)_n \text{OR}^1$ 、 $-(\text{CH}_2)_n \text{CN}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n \text{CONR}^1 \text{R}^2$ 、 $-(\text{CH}_2)_n \text{COOZ}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n \text{OCOZ}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n \text{OZ}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n \text{W}$ 、またはBとCから構成された



もしくは(多)環状アルキレン基を示す。ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、炭素数1～20の炭化水素基、Zはハロゲン原子で置換された炭化水素基、Wは SiR^5 、 F 、 R^6 は炭素数1～10の炭化水素基、Fはハロゲン原子、 $-\text{OCOR}^6$ または $-\text{OR}^6$ (R^6 は炭素数1～10の炭化水素基を示す)、pは0～3の整数を示す、nは0～10の整数を示す。]

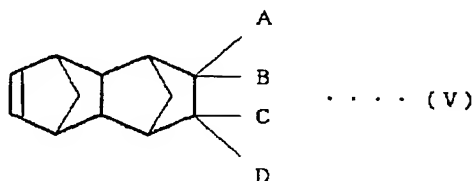
【0017】これらのノルボルネン骨格を有する熱可塑性樹脂は、耐熱性に優れ、光弾性係数が小さいので、複屈折が小さく、歪みが生じにくく、優れたCCD用リッドを提供することができる。また、得られるCCD用リッドの強度の面や成形性の面から、本発明に使用される熱可塑性樹脂の数平均分子量は、3,000～100万、好ましくは8,000～20万である。また、これらのノルボルネン骨格を有する熱可塑性樹脂には、成形性、離型性、美観、耐久性の面から、種々の添加剤、例えば酸化防止剤、耐候剤、離型剤、可塑剤、耐摩耗剤、滑剤などを必要に応じて添加することができる。

【0018】本発明において使用することのできるノルボルネン骨格を有する熱可塑性樹脂としては、例えば特開昭60-168708号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報、特開平2-133413号公報、特開昭63-145324号公報、特開昭63-264626号公報、特開平1-240517号公報、特公昭57-8815号公報などに

記載されている樹脂などを挙げることができる。この熱可塑性樹脂の具体例としては、下記一般式(V)で表される少なくとも1種のテトラシクロドデセン誘導体または該テトラシクロドデセンと共重合可能な不飽和環状化合物とをメタセシス重合して得られる重合体を水素添加して得られる水添重合体を挙げることができる。

【0019】

【化5】



【0020】(式中、A~Dは、前記に同じ。)前記一般式(V)で表されるテトラシクロドデセン誘導体において、A、B、CおよびDのうちに極性基を含むことが、セラミックスへの付着性を向上させ、また種々の表面処理が容易な点で好ましい。さらに、この極性基が $-(CH_2)_nCOOR^1$ で表される基であることが、得られる水添重合体が高いガラス転移温度を有するものとなる点で好ましい。

【0021】特に、このカルボン酸エステル基よりなる極性置換基は、一般式(V)のテトラシクロドデセン誘導体の1分子あたりに1個含有されることが、得られる水添重合体の高い耐熱性を保持したまま、吸湿性を低くできる点で好ましい。また、 $-(CH_2)_nCOOR^1$ で表される基のうち、nの値が小さいものほど、得られる水添重合体のガラス転移温度がさらに高くなるので好ましい。前記一般式において、 R^1 は炭素数1~20の炭化水素基であるが、炭素数が多くなるほど得られる水添重合体の吸湿性が小さくなる点では好ましいが、得られる水添重合体のガラス転移温度とのバランスの点から、炭素数1~4の鎖状アルキル基または炭素数5以上の(多)環状アルキル基であることが好ましく、特にメチル基、エチル基、シクロヘキシル基であることが好ましい。

【0022】さらに、カルボン酸エステル基が結合した炭素原子に、同時に炭素数1~10の炭化水素基が置換基として結合されている一般式(V)のテトラシクロドデセン誘導体は、得られる水添重合体のガラス転移温度を低下させずに、吸湿性を低下させるので好ましい。特に、この置換基がメチル基またはエチル基である一般式(V)のテトラシクロドデセン誘導体は、その合成が容易な点で好ましい。これらのテトラシクロドデセン誘導体、あるいはこれと共重合可能な不飽和環状化合物の混合物は、例えば特願平2-184271号明細書第12頁第12行~第22頁第6行に記載された方法によって、メタセシス重合、水素添加され、本発明に使用される熱可塑性樹脂とすることができる。

【0023】本発明において、熱可塑性樹脂として使用される前記水添重合体は、クロロホルム中、30℃で測定される固有粘度 $([\eta]_{inh})$ が、0.3~1.5 dl/gの範囲であることが好ましい。 $[\eta]_{inh}$ または重量平均分子量が上記範囲にあることによって、成形加工性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、機械的特性などが良好である。また、水添重合体の水素添加率は、60MHZ、 ^1H-NMR で測定した値が50%以上、好ましくは90%以上、さらに好ましくは98%以上である。水素添加率が高いほど、熱や光に対する安定性が優れたものとなる。

【0024】なお、本発明において熱可塑性樹脂として使用される水添重合体は、該水添重合体中に含まれるゲル含有量が5重量%以下であることが好ましく、さらに1重量%以下であることが特に好ましい。ゲル含有量が5重量%を超えると、射出成形ではいかなる成形条件の変更を行っても、成形品表面のシルバーストリークやフィッシュアイの発生を防止することができなくなる。ゲル含有量が5重量%を下回るにつれて、射出成形の成形条件の制御により、これらの成形不良を少なく抑えることができるようになる。特に、ゲル含有量を1重量%以下に抑えた場合には、より高い温度、高い射出速度などの厳しい条件で射出成形を行うことができる。より精密なCCD用リッドなどの光学部品を成形する場合には、ゲル含有量を0.1重量%以下、さらに好ましくは0.01重量%以下に抑えることが好ましい。

【0025】このようなゲル含有量の少ない水添重合体を得る方法としては、例えば下記のような方法を挙げることができる。

30 ①仕上げ(溶媒の除去)工程を、すべて不活性雰囲気下で行う方法。

この仕上げ工程、特に溶媒の除去は、加熱して行われるので、ゲル化を防止するためにはチッ素雰囲気下で操作することが望ましい。具体的には、仕上げ工程に入る前の(水添)重合体溶液の取り扱いをすべてチッ素雰囲気下で行う。溶媒の除去を減圧下で行う場合においても、装置の漏れをできる限り減らすとともに、万一、漏れがあっても空気ではなくチッ素が漏れるように装置全体をチッ素雰囲気下に設置する、などの操作が挙げられる。

40 ②適当な酸化防止剤を、例えば重合体の水添工程後に添加する方法。

ここで、ゲルの発生を防止するために用いることのできる酸化防止剤としては、フェノール系などの一般によく知られている酸化防止剤が適用できる。具体的には、ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス[2-{3-(tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,

1-ジメチルエチル〕2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、トリス-(3, 5-ジ-
t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジルイソシアヌレートなどが挙げられる。これらのフェノール系酸化防止剤に、さらにリン系酸化防止剤を組み合わせ使用してもよい。例えば、このリン系酸化防止剤としては、ビス-(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニルホスファイト)、3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステルなどが挙げられる。

【0027】③仕上げ(溶媒の除去)時の温度をできる下げる方法。

この方法としては、次のような(イ)～(ハ)の方法が挙げられる。

(イ) 溶媒をできるだけ沸点の低いものを用いる。しかしながら、あまり沸点の低い溶媒を用いると、重合時、水添時の内圧が高くなり、装置の耐圧を上げる必要が生じたり、溶媒そのものが高価なものになるなどの他の要因を考慮しなければならない。

(ロ) 溶媒の除去を減圧下で行う。この方法は、十分に効果が期待できる。

(ハ) 処理される(水添)重合体溶液が、できるだけ薄い膜となって効率よく溶媒が揮発できるような装置を用いる。

以上のような方法により、溶媒の除去の際の温度は、酸化防止剤を用いない条件では300℃以下に保つことが好ましい。また、適当な酸化防止剤を用いた場合では、380℃以下に保つことが好ましい。

【0028】また、前記①～③の方法によってもゲルが発生してしまった場合や、前記①～③の方法を行わなかった場合などでゲルが発生してしまった場合には、ろ過により除去してもよい。発生したゲルのろ過による除去は、次のような方法で行われる。すなわち、(水添)重合体を適当な良溶媒に20重量%以下、好ましくは15重量%以下の濃度に溶かし、この溶液を孔径が1μm程度のフィルターでろ過する。より完全にゲルを除去する必要がある場合には、0.5μm程度のフィルターを用いることができる。本発明においては、これらの方法のいずれも有効に活用することができるし、これらの方法を組み合わせて水添重合体を製造するとさらに効果的である。

【0029】また、本発明において、熱可塑性樹脂として使用される前記水添重合体は、該水添重合体中に含まれる水分量を1,000ppm以下に抑えた場合には、射出成形時のシルバーストリークおよびフィッシュアイの発生、成形品の表面の剥離などがさらに抑制され、より安定した成形を行うことができる。より高い温度、高

い射出速度などの厳しい条件で射出成形を行う場合には、水添重合体の水分量を300ppm以下に抑えたと良好な結果が得られる。さらに、長期にわたって安定に成形を行いたい場合には、水添重合体の水分量を100ppm以下に抑えることが望ましい。このように、水分の含有量の少ない水添重合体を得る方法としては、一般の重合体の乾燥に用いられている方法、例えば真空乾燥法、乾燥空気もしくは乾燥チッ素による気流乾燥法などが挙げられる。特に、水添重合体の酸化劣化を嫌う場合には、真空乾燥法あるいは乾燥チッ素を用いた気流乾燥法が好ましい。

【0030】さらに、本発明の熱可塑性樹脂として使用される前記水添重合体は、該水添重合体中に含まれるハロゲン含有量を500ppm以下に抑えた場合には、加熱時の水添重合体のゲルの発生や着色に対して良好な結果を与えることができる。特に、ハロゲン含有量が100ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下に抑えた場合には、より良好な耐熱性が得られる。ハロゲン含有量の少ない水添重合体を得る方法としては、

①ハロゲン原子を含まない触媒や溶媒を使用して、(水添)重合体を得る方法(以下「方法①」という)、

②(水添)重合体製造時に、ハロゲン原子を除く工程を取り入れる方法(例えば、抽出法および/または水添触媒への吸着方法、以下「方法②」という)、などが挙げられる。

【0031】前記方法①は、最も簡便で、ハロゲン原子が本質的に(水添)重合体中に取り込まれないことから効果が大きい。しかしながら、方法①は、触媒が高価であることなどの問題点もある。この方法①で使用する触媒としては、メタセシス重合触媒として、(a)タングステンまたはモリブデンのアルコキシ誘導体と、(b)成分有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、トリアルキルアルミニウム誘導体またはテトラアルキルスズ化合物などの組合せが挙げられる。また、方法①における重合溶媒としては、トルエン、キシレン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、デカリンなどの芳香族炭化水素、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチレングリコールジメチルエーテル、アニソールなどのエーテル系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒などが挙げられる。これらの重合溶媒は、混合系として使用することもできる。

【0032】さらに、方法①における水素添加反応のための溶媒としては、前記重合に用いられる好ましい溶媒のうち、水素添加される危険性のある芳香族系化合物を除いたすべての溶媒を使用することができる。一方、前記方法②における抽出法は、特開平2-36224号公報に開示されているように、重合後または水素添加後の(水添)重合体溶液に、(水添)重合体の貧溶媒を加えて(水添)重合体を回収する方法が挙げられる。この抽

出法でハロゲン原子を除く場合には、貧溶媒としてメタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコール、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチルなどの低級アルコールのエステル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類などが好ましい。これらの貧溶媒は、組み合わせて用いることもできる。

【0033】また、前記方法②における水添触媒への吸着方法は、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよびプラチニウムの群から選ばれた少なくとも1種の金属触媒を用いて、重合体を水素添加反応させることにより、重合体中のハロゲン原子を除去する方法である。この際、金属触媒は、担体に担持させて使用することが好ましい。この担体としては、カーボン、シリカ、アルミナ、シリカマグネシア、チタニア、ジルコニア、ゼオライト、シリカ-アルミナなどが挙げられる。担持率は、0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%、さらに好ましくは0.2~7重量%である。この金属触媒のなかでは、塩素除去率が高いことから、特にパラジウムが好ましい。また、担体としては、比重、触媒、調製のし易さから、アルミナ、シリカ、シリカマグネシアが好ましい。この水添触媒への吸着方法の詳細については、特願平1-244659号明細書において詳述されている。

【0034】本発明に使用される熱可塑性樹脂は、以上のようなノルボルネン系ポリマーを水添した水添重合体より構成されることが特に好ましいが、これに公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加してさらに安定化することができる。また、加工性を向上させるために、滑剤などの従来の樹脂加工において用いられる添加剤を添加することもできる。

【0035】次に、以上のような有機高分子材料、特にノルボルネン骨格を有する熱可塑性樹脂を用いて、本発明のCCD用リッドを成形する方法について説明する。まず、熱可塑性樹脂を必要に応じて本発明の効果を損なわない量の他の安定剤、帯電防止剤などの添加剤とともに、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサーなどで混合あるいは混合後、押し出し機、バンバリーミキサー、二本ロールなどで熔融混合するか、炭化水素や芳香族溶媒に溶解してポリマー溶液の状態で混合し、その後、単軸押し出し機、ベント付き押し出し機、二本スクリュウ押し出し機、三本スクリュウ押し出し機、円錐型二本スクリュウ押し出し機、コニーダー、プラティフィケーター、ミクストケーター、二軸コニカルスクリュウ押し出し機、遊星ねじ押し出し機、歯車型押し出し機、スクリュウレス押し出し機などを用いて、射出成形を行い、CCD用リッド成形用の金型によって成形する。すなわち、これらの押し出し機の加熱シリンダ内でスクリュウより均一に熔融可塑化された適量の樹脂を、高速で金型内に射出保持し、冷却固化させるものである。そのほか、射出圧縮成形、プレス成形、押

出成形、溶液キャスト成形などによってもCCD用リッドを成形することができる。

【0036】なお、本発明のCCD用リッドがセラミックスへの付着性に劣る場合（例えば、有機高分子材料として、ポリオレフィンであり、かつノルボルネン系ポリマーを用いた場合）には、リッドの付着側をスパッタリング、蒸着あるいは湿式コーティングなどの手法で表面に薄膜を形成させて付着性を改善することができる。また、耐吸水性や付着性のさらなる向上のために、同様の手法でCCD用リッドの片面あるいは両面に表面処理を施すことができる。

【0037】このようにして得られるCCD用リッドは、公知のエポキシ系接着やアクリル系もしくはシリコン系の紫外線硬化型接着剤などを用いてセラミックスへ接着させることができる。このCCD用リッドの厚みは特に制限されないが、厚くなればなるほど光線透過性が低下し歪みも増大するので、3mm以下のものが好適に用いられる。この厚みとしては、実用的な強度が保持できれば薄ければ薄いほど好ましく、好ましくは10 μ m~2mm、さらに好ましくは25 μ m~1mmである。

【0038】ところで、従来、CCDに写し出される像や情報は、ガラスリッドを通して読み取られる。また、このとき、人間の目ないしセンサーは、この情報をレンズを通して読み取ることが多い。従来、ガラス製リッドは、その加工性から、両面とも平面である。しかしながら、本発明のCCD用リッドは、有機高分子材料から構成されているため、射出成形でリッドを成形することができるので、球面あるいは非球面のリッドを容易に製造することができる。このCCD用リッドに、このような加工を施せば、CCDを使用した機器において、レンズの数を減少させることが可能となり、一挙に小型化に繋がる。従って、本発明のCCD用リッドは、両面あるいは片面を、球面あるいは非球面とし、レンズ機能を持たせることができる。

【0039】

【作用】本発明のCCD用リッドは、前記物性を有する有機高分子材料を用いているため、射出成形、押し出し成形、プレス成形などのプラスチック材料一般に知られている成形法で容易に成形でき、CCD用リッドとして優れた性能を示す。しかも、強度も保持できガラスリッドに較べて薄膜化が可能であるだけでなく、リッドの両面あるいは片面を容易に、球面、非球面に加工できるため、CCDを用いる機器自体の小型化、軽量化に対応することができる。

【0040】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部および%は、特に断らないかぎり重量基準である。また、実施例中の各種の測定は、次のとおりである。

固有粘度 ($[\eta]_{inh}$)

溶媒にクロロホルムを使用し、0.5 g/dlの重合体濃度で30℃の条件下、ウペローデ粘度計で測定した。

水添率

水添単独重合体の場合には、60 MHz、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した。

ガラス転移温度

走査熱量計 (DSC) により、チッ素雰囲気下において、10℃/分の昇温速度で測定した。

【0041】熱変形温度

ASTM D648、18.6 kgf/cm² の条件で測定した。

光線透過率

400 nm~900 nmの範囲で測定し、その範囲の最低値を示した。

光弾性係数

エリブソメータにより測定した。

像の明るさ、歪み

市販のガラスを使用したものに対する目視比較
像の明るさ：◎ ガラスと同等あるいはそれ以上
○ ガラスより若干劣るが実用上問題ないレベル
像の歪み：◎ 全く歪んでいない。
○ 若干歪みがあるが、実用上問題ないレベル

飽和吸水率

20日間、50℃×95%湿度に保ったときの重量増加率

割れテスト

平坦面に板を置き、指で押さえたときの割れを調べた。

◎ 割れない。

× 割れる。

【0042】耐湿試験後の曇り

CCDを20日間、50℃かける95%湿度に保ったのち、室温に戻してCCD用リッドの内側に曇りが生じたかどうかを目視で調べた。

◎ 全く曇りがない。

○ 若干曇りがあるが、実用上問題がない。

△ 少々曇っている。

セラミックスへの接着性

CCD用リッドを市販の紫外線硬化型樹脂で接着し、爪で剥がれる具体を調べた。

◎ 全く剥がれない。

○ 殆ど剥がれないが、強く引っ掻くと一部は剥がれる。

△ 一部剥がれる。

【0043】参考例1

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ
〔4.4.0.1^{2,3}.1^{7,8}〕ドデカ-3-エン10
0g、1,2-ジメトキシエタン60g、シクロヘキサ
ン240g、1-ヘキセン25g、およびジエチルアル
ミニウムクロライド0.96モル/lのトルエン溶液

3.4mlを、内容積1リットルのオートクレーブに加えた。一方、別のフラスコに、六塩化タングステンの0.05モル/lの1,2-ジメトキシエタン溶液20mlとバラアルデヒドの0.1モル/lの1,2-ジメトキシエタン溶液10mlを混合した。この混合溶液4.9mlを、前記オートクレーブ中の混合物に添加した。密栓後、混合物を80℃に加熱して3時間攪拌を行った。得られた重合体溶液に、1,2-ジメトキシエタンとシクロヘキサンの2/8 (重量比)の混合溶媒を加えて重合体/溶媒が1/10 (重量比)にしたのち、トリエタノールアミン20gを加えて10分間攪拌した。

【0044】この重合溶液に、メタノール500gを加えて30分間攪拌して静置した。2層に分離した上層を除き、再びメタノールを加えて攪拌、静置後、上層を除いた。同様の操作をさらに2回行い、得られた下層をシクロヘキサン、1,2-ジメトキシエタンで適宜希釈し、重合体濃度が10%のシクロヘキサン-1,2-ジメトキシエタン溶液を得た。この溶液に20gのバラジウム/シリカマグネシア〔日揮化学(株)製、バラジウム量=5%〕を加えて、オートクレーブ中で水素圧40kg/cm²として165℃で4時間反応させたのち、水添触媒をろ過によって取り除き、水添重合体溶液を得た。また、この水添重合体溶液に、酸化防止剤であるペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕を、水添重合体に対して0.1%加えてから、380℃で減圧下に脱溶媒を行った。次いで、溶融した樹脂を、チッ素雰囲気下で押し出し機によりベレット化し、固有粘度0.5dl/g (30℃、クロロホルム中)、水添率99.5%、ガラス転移温度168℃の熱可塑性樹脂を得た。

【0045】参考例2

6-エチリデン-2-テトラシクロドデセンを、参考例1と同様にメタセシス開環重合したのち、水添し、ベレット化して、固有粘度0.56dl/g (30℃、クロロホルム中)、水添率99%、ガラス転移温度140℃の熱可塑性樹脂を得た。

【0046】実施例1~7、比較例1

参考例1~2で得られた熱可塑性樹脂のベレット、あるいはポリカーボネート〔PC、帝人化成(株)製〕、ポリメチルメタクリレート〔PMMA、三菱レーヨン(株)製〕、低吸水性アクリル樹脂〔日立化成(株)製〕を原料として、名機製作所(株)製の射出成形機を用い、それぞれ面積1cm²の板を得た。この物性値と、この板をセラミックスに取りつけたときのCCDとしての評価を併せて表1~2に示す。なお、比較例1として、市販のガラス製のCCD用リッドの物性値を併せて示す。

【0047】実施例8

実施例1で使用された参考例1の熱可塑性樹脂からなる

板の片面に、飽和吸水率が0.01%である参考例2の熱可塑性樹脂を厚み0.01mmのフィルムとなるようにトルエン溶液で塗り、すばやく乾燥させて参考例2の熱可塑性樹脂の薄膜付きのシートを得た。実施例1と同様に試験したところ、耐湿試験後の曇りは全く生じなかった。

【0048】実施例9

* 実施例2で使用された参考例2の熱可塑性樹脂からなる板の片面に実施例8と同様の処置で参考例1のフィルムを付着させた。この参考例1の熱可塑性樹脂からなるフィルム側をセラミックスに付着させたところ、付着性が実施例1のように改善された。

【0049】

* 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
材料 成形方法 厚み (mm)	参考例1 射出成形 1	参考例2 射出成形 1	P C 射出成形 1	P M M A 射出成形 1
板の評価				
熱変形温度 (℃)	162	123	121	90
光線透過率 (%)	93	92	88	93
光弾性係数	-4.1×10^{-13}	-4×10^{-13}	9×10^{-13}	-6×10^{-13}
吸水率 (%)	0.42	0.01	0.43	1.90
割れテスト	◎	◎	◎	◎
C C D の評価				
像の明るさ	◎	◎	○	◎
像の歪み	◎	◎	○	◎
耐湿試験後の曇り	○	○	○	△
セラミックスへの 接着性	◎	△	○	○

【0050】

30 【表2】

	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1
材料	低吸水性 アクリル 樹脂	参考例1	参考例1	ガラス
成形方法	射出成形	押出成形	キャスト	-
厚み (mm)	1	0.2	0.05	1
板の評価				
熱変形温度 (°C)	98	158	155	700
光線透過率 (%)	91	94	94	92
光弾性係数	-8× 10 ⁻¹³	-5× 10 ⁻¹³	-4× 10 ⁻¹³	-
吸水率 (%)	0.42	0.42	0.42	0.00
割れテスト	◎	◎	◎	×
CCDの評価				
像の明るさ	○	◎	◎	◎
像の歪み	○	◎	◎	◎
耐温試験後の曇り	△	○	○	◎
セラミックスへの 接着性	○	◎	◎	◎

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、従来用いられているガラス製のリッドの欠点である加工性、作業性を改善し、実用的なレベルでガラスの特徴である耐熱性、光学特

*性、低吸水性などを維持したリッドを提供することができ、機器の軽量化、小型化に対応できるCCD用リッドを提供することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成4年10月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】②適当な酸化防止剤を、例えば重合体の水添工程後に添加する方法。

ここで、ゲルの発生を防止するために用いることのできる酸化防止剤としては、フェノール系などの一般によく知られている酸化防止剤が適用できる。具体的には、ペンタエリスリトール-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス〔2-〔3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ〕-1,1-ジメチルエチル〕2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン、トリス-

(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジルイソシアヌレート、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル、n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどが挙げられる。これらのフェノール系酸化防止剤に、さらにリン系酸化防止剤を組み合わせ使用してもよい。例えば、このリン系酸化防止剤としては、ビス-(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニルホスファイト)などが挙げられる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】このようにして得られるCCD用リッド

は、任意の接着剤を用いて基材のセラミックに接着させることができる。接着剤は、リッド材質とセラミックを両方強く接着し、また熱サイクルにより熱膨張率の違いにより剥がれてしまうことのない接着剤を選ぶことが必要である。この場合、接着性を改良するために、リッドの接着面にスパッターや塗布などの手法であらかじめ無機膜、有機膜を付着させて接着することもできる。接着剤としては、ホットメルト接着剤、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリエステル、熱可塑性ゴムや、このベースポリマーに種々の添加剤、例えば可塑剤、老化防止剤、粘着付与剤としてのロジン、テルペン樹脂や石油樹脂などを配合したもののほか、シアノアクリル系接着剤、エポキシ系接着剤、ポリウレタン系接着剤、紫外線硬化型接着剤などを用いることができる。エポキシ系接着剤は、無機材料の接着に優れているためよく用いられる。エポキシ系接着剤には、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、希釈剤、充填剤などが配合される。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールAグリシジルエーテル、テトラブプロモビスフェノールA、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、耐熱性を向上させる3官能、4官能エポキシ樹脂などが用いられる。硬化剤としては、ポリアミン、ポリサルファイド、ポリサルファイド/第3級アミンエポキシポリアミドなどの2液型に用いられる硬化剤や、ジシアンジアミド、ジカルボン酸ジヒドラジド、マイクロカプセル封入アミン、湿気分解型ケチミン、BF₃・アミン錯体、アミンイミド化合物などの1液型潜在性硬化剤を用いることができる。無機材料と有機材料との接着のために、エポキシ樹脂に、ニトリルゴム、酸共重合ニトリルゴムなどの変性ニトリルゴム、クロロブレンゴムなどの各種ゴムを配合したり、あるいは有機材料を配合したものを用いて接着性を改良することもできる。紫外線硬化型の接着剤としては、アクリレート類が主なものであるが、具体的には2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシプロピルアクリレート、その他の高級アルキルアクリレートなどの単官能アクリレートモノマー類；ビニルピロリドンなどのその他の単官能モノマー類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどのポリオール類に2個以上のアクリレートが結合した多官能アクリレートモノマー類を挙げることができる。この中に含まれる反応性オリゴマーとしては、末端にアクリロイル基を持つポリエステルアクリレート、分子鎖中にエポキシ基かつ末端にアクリロイル基を持つエポキシアクリレートまたはポリウレタンアクリレート、分子鎖中に二重結合を持つ不飽和ポリエステル、1,2-ポリブタジエン、その他のエポキシ基また

はビニルエーテル基を持つオリゴマーを挙げることができる。光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、ベンゾインアルキルエーテル、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、塩素化アセトフェノン、 α -アシロキシムエステルなどを挙げることができる。紫外線を照射すると、これら反応性モノマーおよび/または反応性オリゴマーが光重合開始剤によりラジカル重合が開始または促進され、硬化することにより、接着性能が発現する。さらに、粘度を調整したり、接着力を向上することを目的として、適当な溶剤や熱可塑性ポリマーを加えてもよい。また、CCDの基材は、セラミックが一般的であるが、エポキシ樹脂、シリコーンエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アルキド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂などの合成樹脂を主剤とし、電気絶縁性、機械的強度、熱変形温度の上昇、熱伝導率向上、熱膨張率の調整、不燃難燃化などの特性改良のため、ノボラックグリシジルエーテル型フェノール系硬化剤、硬化促進剤、溶融シリカ充填剤、シランカップリング剤、難燃剤、着色剤、離型剤などを配合した合成樹脂組成物や、リッドと同じものを主剤として、上記特性改良を目的としてノボラックグリシジルエーテル型フェノール系硬化剤、硬化促進剤、溶融シリカ充填剤、シランカップリング剤、難燃剤、着色剤、離型剤などを配合したものを用い、インサート成形、射出成形、トランスファー成形、滴下注型成形など、樹脂に応じて成形して作る。このうち、リッド材質と同じものを主剤とすると、接着性、耐久性の点で好ましい。これをリッドの材質と同じもので成形して作り、接着性を安定なものにすることができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】ところで、従来、CCDに写し出される像や情報は、ガラスリッドを通して読み取られる。また、このとき、人間の目ないしセンサーは、この情報をレンズを通して読み取ることが多い。従来、ガラス製リッドは、その加工性から、両面とも平面である。しかしながら、本発明のCCD用リッドは、有機高分子材料から構成されているため、射出成形でリッドを成形することができるので、球面あるいは非球面のリッドを容易に製造することができる。このCCD用リッドに、このような加工を施せば、CCDを使用した機器において、レンズの数を減少させることが可能となり、一挙に小型化に繋がる。従って、本発明のCCD用リッドは、両面あるいは片面を、球面あるいは非球面とし、レンズ機能を持たせることができる。また、バーコーダーなどでバーを捕捉したり、小型化することも考えられ、そのためにリッ

ドに拡大機能を持たせるためにも有効である。レンズとしては、用途によってその構造は異なるが、拡大させるためには凸レンズとし、また中央部と端部との拡大度を

一定にするが差を小さくするように設計された非球面とするのが好ましい。

THIS PAGE BLANK (USPTO)